

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087774

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl. C08G 18/32
C08G 18/00
C08J 9/14
// C08J 9/02
(C08G 18/32
C08G101:00)
C08L 75:08

(21)Application number : 08-246493

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 18.09.1996

(72)Inventor : OMORI NAOYUKI
MIZUTA KAZUHIKO

(54) PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce rigid polyurethane foam that contains a fluorine compound which does not disrupt the ozonosphere, as a foaming agent, and cause less lateral sliding phenomena regardless of degree of solubility of the foaming agent used for foaming even when surface temperature of a body to be foam-sprayed is low.

SOLUTION: This rigid polyurethane foam is obtained by mixing a polyisocyanate component with a polyol component mixed with a foaming agent, catalyst, foam stabilizer, etc., through a mixing head, and foaming the mixture by means of airless spray. In this case, the polyol contains a polyether polyol of 400 or smaller molecular weight obtained by ring-opening addition polymerization of ethylenediamine to an alkylene oxide in a quantity of 15wt.% out of 100wt.% of all quantity of the polyol, and a fluorine compound whose ozonosphere disruption factor is zero as a foaming agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 19.03.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87774

(43)公開日 平成10年(1998) 4 月 7 日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 G 18/32		C 0 8 G 18/32	F
18/00		18/00	H
C 0 8 J 9/14	C F F	C 0 8 J 9/14	C F F
// C 0 8 J 9/02	C F F	C 0 8 J 9/02	C F F
(C 0 8 G 18/32			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-246493	(71)出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日	平成8年(1996) 9月18日	(72)発明者	大森 直之 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町150-7
		(72)発明者	水田 和彦 東京都町田市南成瀬5-2-6

(54)【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【課題】 オゾン層を破壊しないフッ素化合物を発泡剤として含み、使用する発泡剤の溶解性の強弱にかかわらず、吹き付け躯体面温度が低い場合でも、横滑り現象の少ない硬質ポリウレタンフォームを得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ポリイソシアネート成分と発泡剤、触媒、整泡剤、及びその他の助剤を混合したポリオール成分とをミキシングヘッドにて混合し発泡させる硬質ポリウレタンフォームのエアレススプレー発泡において、ポリオールとしてエチレンジアミンにアルキレンオキサイドのみを開環付加重合して得られる分子量400以下のポリエーテルポリオールを全ポリオール100重量%中15重量%以上用い、更に、発泡剤としてオゾン破壊係数が0であるフッ素化合物を含む発泡剤を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネート成分と発泡剤、触媒、整泡剤、及びその他の助剤を混合したポリオール成分とをミキシングヘッドにて混合し発泡させる硬質ポリウレタンフォームのエアレススプレー発泡において、ポリオールとしてエチレンジアミンにアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られる分子量400以下のポリエーテルポリオールを全ポリオール100重量%中15重量%以上用い、更に、発泡剤としてオゾン破壊係数が0であるフッ素化合物を含む発泡剤を用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主として断熱材等として使用される硬質ポリウレタンフォーム及びイソシアヌレート変性ポリウレタンフォーム（以下単に硬質ポリウレタンフォームという）の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 硬質ポリウレタンフォームは、その断熱性及び自己接着性の良好なことから、住宅、冷蔵庫等の断熱材として広く利用されている。この硬質ポリウレタンフォームは、一般にポリヒドロキシ化合物と、ポリイソシアネート化合物とを、触媒、発泡剤、整泡剤及びその他の助剤と共に混合・攪拌し、気泡の存在下で反応させることにより製造されている。そして、この場合の発泡剤としては、その低い熱伝導率と沸点が常温付近にあるという利点から、主としてトリクロロモノフルオロメタン（以下F₁₁とする）が用いられてきた。

【0003】 しかしながら、このF₁₁は、地球のオゾン層破壊という大気環境に対する悪影響が明らかとなり、規制対象物質として使用量の削減、更には全廃が要請されている。このF₁₁に代表されるクロロフルオロカーボン（以下CFCとする）は、分子中に水素原子を含まない構造であり、化学的に安定なため分解しにくく、成層圏で初めて分解され、そこで発生した塩素がオゾン層を破壊するとされている。

【0004】 このような問題点より、分子中に1つ以上の水素原子を含み、CFCほど化学的に安定ではなく、そのためオゾン層の破壊への影響が弱いハイドロクロロフルオロカーボン（以下HCFCと略す）、ジクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロエタンなどが代替発泡剤として提案されているが、これらのHCFCも微弱ではあるがオゾン層を破壊するため過渡的に使用されるものであり、将来的には使用できなくなる。

【0005】 このため、オゾン層を全く破壊しない発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームの実用化が望まれるが、これまでに検討された技術としては発泡剤として水のみを使用し、水とポリイソシアネート化合物との反応により発生する炭酸ガスを利用しようとするのが一般的であり、一方、近年になってオゾン層を破壊しないハ

イドロフルオロカーボン化合物（以下HFCという）を使用する技術が提案されている。しかし、前者の水のみを発泡剤として利用する技術では、オゾン層の破壊はないものの、水を発泡剤とする時の欠点である炭酸ガスの熱伝導率の悪さ、或いは炭酸ガスがフォーム内から大気中に拡散し空気と置換し易いことにより断熱性、寸法安定性に劣ること、更には接着性が悪化するという問題が生ずる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このような社会的要請を受けて、沸点がF₁₁よりやや高いものの、硬質ポリウレタンフォームを製造する上で、オゾン層を破壊しがたい点で比較的に利用しやすいHCFCとなるジクロロモノフルオロエタン（以下F_{141b}とする）について、主として高圧スプレー発泡機を用いた例が従来より提案されてきている。しかし溶解性の強いF_{141b}を発泡剤として使用し、この高圧スプレー発泡機により吹き付け発泡を行い、積層させて所定の厚みの硬質ポリウレタンフォームを得る際、特に躯体壁温度が低い場合、横滑り現象が発生するという問題が生ずる。ここで、横滑り現象とは、躯体となる板の幅に合わせてスプレー塗布を行った時、発泡開始段階において（クリームタイムからライズタイムにかけて）、フォームが板面に沿うように横方向に発泡・成長する現象をいう。

【0007】 この横滑り現象は躯体面に第一層目（下吹き）を吹き付けた後の第二層目の発泡過程で特に顕著に認められ、所定の厚みが得られないばかりか、剥離を起こす場合があり吹き付け施工時の大きな問題となる。こうした現象の発生する原因は明らかではないが、ポリエーテルポリオール化合物やポリイソシアネート化合物に対する発泡剤の溶解性が根本要因として挙げられる。つまり、発泡剤の強い溶解性のため、分離・気化速度が遅延するものと推測される。本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、オゾン層を破壊しないフッ素化合物を発泡剤として含み、使用する発泡剤の溶解性の強弱にかかわらず、吹き付け躯体面温度が低い場合でも、横滑り現象の少ない硬質ポリウレタンフォームを得ることができる製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリイソシアネート成分と発泡剤、触媒、整泡剤、及びその他の助剤を混合したポリオール成分とをミキシングヘッドにて混合し発泡させる硬質ポリウレタンフォームのエアレススプレー発泡において、ポリオールとしてエチレンジアミンにアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られる分子量400以下のポリエーテルポリオールを全ポリオール100重量%中15重量%以上用い、更に、発泡剤としてオゾン破壊係数が0であるフッ素系化合物を含む発泡剤を用いることを特徴とするものであ。

【0009】本発明で使用するポリオールは、エチレンジアミンに、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドのみを開環付加重合して得られる分子量400以下のポリエーテルポリオール類であり、各々単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。なお、上記ポリエーテルポリオールの使用量は、全ポリオール100重量%に対して15重量%以上で、より好ましくは20重量%以上80重量%未満であり、これによって本発明の目的を効果的に達成することができる。一方、上記ポリエーテルポリオールの使用量が15重量%未満の場合には、フォームの横滑り現象を解消するための効果が不十分となる。

【0010】他方、エチレンジアミンにアルキレンオキサイドのみを開環付加重合して得られる分子量400以下のポリエーテルポリオールと併用して使用できるポリオールは特に限定するものではなく、例えば、グリセリン、シュクロース、エチレンジアミン、トリレンジアミン等に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリエーテルポリオール類や、アジピン酸、コハク酸等の多塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリヒドロキシ化合物との重縮合反応、或はラクトン類の開環重合によって得られるポリエステルポリオール類等があり、各々単独又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

【0011】更に、本発明で使用する発泡剤としては、オゾン破壊係数が0のフッ素系化合物であり、例えば、HFC-245fa、236ea等のハイドロフルオロカーボン、或いはHFE-347等のハイドロフルオロエーテル等であり、その使用量は、目的とする発泡体の密度により任意に決定されるが、全ポリヒドロキシ化合物100重量%に対し、10～80重量%、好ましくは20～70重量%が望ましい。更に、必要に応じて水、シクロペンタン等のハイドロカーボン類、塩化メチレン等のハイドロクロロカーボン類、或は、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)類の一種または二種以上の発泡剤が使用できる。

【0012】この場合、併用すべき発泡剤の量としては、全ポリヒドロキシ化合物100重量%に対して、0～80重量%の中で任意に選定できる。また、併用すべき発泡剤がF22やオゾン破壊係数0、常温で気体のF134a等の低沸点フッ素化合物を使用する場合には、システム原液(配合液+ポリイソシアネート)の総体積に対して0.1～10体積%(Vol%)という極少量で良く、その場合には予め上記0℃以上で液体のフッ素系化合物と混合した形で配合原料中に投入したり、また、第3成分として成分原料中に直接投入する等の簡便な方法が使用できる。F134a等のオゾン破壊係数0、常温で気体のフッ素化合物は、上記に挙げた水、シ

クロペンタン等のハイドロカーボン類、或いは、塩化メチレン等のハイドロクロロカーボン類、或いはハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)類の1種又は2種類以上の発泡剤との併用ができる。

【0013】触媒としては、例えばジブチル錫ジラウレート、鉛オクトエート、スタナスオクトエート等の有機金属系化合物、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン系化合物等通常ウレタンフォーム分野で用いられるものであれば特に制限はなく、また、N、N'、N''-トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-s-トリアジン、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム等のイソシアヌレート変性化に用いられるものも利用できる。

【0014】整泡剤としては、硬質ポリウレタンフォーム製造用として効果のあるものは全て利用できる。例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン系のもの、オルガノシロキサン等のシリコン系のものを通常の使用量で使用できる。

【0015】更に本発明においては、上記以外の成分、例えば充填剤、難燃剤等も本発明の目的を妨げない範囲で使用できる。

【0016】又、本発明に使用できるポリイソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族系イソシアネート類、イソホロンジイソシアネート等の脂環族系イソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系イソシアネート類及びそれらの粗製物等が使用できる。ポリオール全量に対するポリイソシアネートの使用量、即ちイソシアネート指数は通常の硬質ポリウレタンフォームを製造する場合80～130の範囲、イソシアヌレート変性硬質ポリウレタンフォームを製造する場合150～350の範囲とすることが望ましい。

【0017】上記した原料から硬質ポリウレタンフォームを製造する際は、建設現場等で断熱層を躯体に直接吹き付けるエアレススプレー発泡において適用しうる。この方法では、エアレス混合タイプの高圧スプレー発泡機を使用し、表1に示すA成分配合液を調整し、これとポリイソシアネートとを高圧でミキシングヘッド内で混合しスプレーするが、この時、発泡剤Fと他成分との混合方法として、ミキシングヘッド内或はヘッドへの他成分からの導管に直接混合する方法や、ミキシングヘッドで混合される前に、予めポリヒドロキシ化合物成分等の他成分と混合しておく予備混合等が採用できる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

【表あSr r) r 駟嶂* qMqLqLx | i

q2y6MqQx | i q2i x ぽ q・q 嶂・x 嶂 i > w { q t q 嶂 r 嶂・r2zg
u 嶂 Tx 智 i qLq 嶂 嶂 嶂 r y vkuZw& { Gq 嶂 l q 嶂 z i > w { q 嶂 q・q・BR> q 嶂 t

(単位：重量部)

			実 施 例		比 較 例		
			1	2	1	2	3
配 合	配 合 液 A	ポリオール A B C D	20 80 —	30 70 —	10 75 15 —	— 60 — 40	— 70 30 —
		触 媒 A B C	0.8 3.0 0.6	0.8 3.0 0.5	0.8 3.0 0.6	0.8 3.0 0.9	0.8 3.0 0.9
		難 燃 剤 整 泡 剤	10 1.5	10 1.5	10 1.5	10 1.5	10 1.5
		発泡剤 HCFC-141b 水	45 1.5	45 1.5	45 1.5	40 1.5	45 1.5
	発 泡 剤 F		2	2	2	2	2
	ポリイソシアネート		175	175	175	175	175
	物性	フォーム密度 (kg/m ³) 熱伝導率 (kcal/mhr℃)	27 0.017	27 0.017	27 0.017	29 0.017	28 0.017
	判定	横滑り距離 (mm)	12	12	25	45	40

(注) 発泡時雰囲気温度：5～10℃

(注) 発泡剤F (HFC-134a) はシステム原液総体積に対する体積%

【0020】表1に示す配合処方に従って、先ず配合液A、ポリイソシアネート、発泡剤F (HFC-134a) の3成分を準備した。次いで、エアレス混合タイプの高圧スプレー発泡機システムとしてガスーマモデルFユニット (ガスーマ社製) を用い、配合液A及びポリイソシアネートをメインポンプから圧送し、縦910mm、横1800mm、厚さ5mmのけい酸カルシウム板上に5～10℃の室温下でスプレー発泡した。尚、発泡機における配合液温度の設定は40℃、エアポンプの空気圧は5kg/cm²とした。又、硬質ポリウレタンフォームは、吹き付け厚さを一層あたり15～20mm位とし、2～3回積層した。

【0021】尚、表1の配合成分としては各々下記のものを用いた。

*ポリオールA：武田薬品工業 (株) 製・ポリエーテルポリオール・商品名アクトコールGR-07 (エチレンジアミンベース・プロピレンオキシド付加タイプ 分子量280～320)

*ポリオールB：旭硝子 (株) 製・ポリエーテルポリオール・商品名FD120 (エチレンジアミン/シュクロースアミンベース・エチレンオキシド/プロピレンオキシド付加タイプ、分子量490～530)

*ポリオールC：旭硝子 (株) 製・ポリエーテルポリオール・商品名EL450ED (エチレンジアミンベース・エチレンオキシド/プロピレンオキシド付加タイプ、分子量475～520)

*ポリオールD：三洋化成工業 (株) 製・ポリエーテルポリオール・商品名NP450 (エチレンジアミンベース・プロピレンオキシド付加タイプ 分子量430～470)

*触媒A：花王 (株) 製・テトラメチルヘキサメチレンジアミン・商品名カオライザーNo. 1

*触媒B：花王 (株) 製・トリエチレンジアミンのジプロピレングリコール33%溶液・商品名カオライザーNo. 31

*触媒C：日本化学産業 (株) 製・オクチル酸鉛のDOP溶液 (鉛濃度17%)

*難燃剤：ストファージャパン (株) 製・トリスモノクロロプロピルフォスフェート・商品名ファイロールPCF

*整泡剤：日本ユニカー (株) 製・シリコーン整泡剤・商品名L-5420

*発泡剤：セントラル硝子 (株) 製・ジクロロモノフルオロエタン・商品名CG141b

*発泡剤F：三井フロロケミカル (株) 製・1, 1,

1, 2-テトラフルオロエタン・商品名HFC134a
*ポリイソシアネート：住友バイエルウレタン (株) 製・粗製ジフェニルメタンジイソシアネート

【0022】また、硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度、熱伝導率、横滑り距離は、それぞれ下記の方法による。

*フォーム密度：JIS-A-9514による。

*熱伝導率：JIS-A-9514による。

*横滑り距離：吹き付け後、けい酸カルシウム板の横方向にはみ出たフォームの最大幅を測定。

【0023】上記実施例、比較例から判る通り、エチレンジアミンにアルキレンオキシドを開環付加重合した分子量400以下のポリエーテルポリオールを適量使用したもの (実施例1～2) は、これを使用しないもの (比較例2～3)、或は使用量が全ポリオールに対

q倅 q疼3r驛繪 r輛 r q疵・・r r・驛繪 r輛倅 z8q\l・・BR>v yM

5重量%未満のもの（比較例1）に比べて、横滑り距離の少ない、優れた作業性を備えた硬質ポリウレタンフォームが得られることがわかった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法によればオゾン破壊係数0

のフッ素化合物を発泡剤として含み、発泡剤のポリオールに対する溶解力にかかわらず、スプレー発泡において、躯体面上のフォーム横滑り現象の少ない優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることが出来るものであって、その産業上の利用価値は極めて高いものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 G 101:00)

C 0 8 L 75:08